

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-297679

(43)Date of publication of application : 17.10.2003

(51)Int.Cl.

H01G 9/02

H01M 2/16

(21)Application number : 2002-098072

(71)Applicant : NIPPON MUKI CO LTD

(22)Date of filing : 29.03.2002

(72)Inventor : MATSUNAMI TAIZO

IMOTO HARUJI

SHITOMI TAKASHI

ENDO HIDEO

(54) SEPARATOR FOR LOW SELF-DISCHARGE TYPE CHARGE STORAGE DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an inexpensive separator for low self-discharge type charge storage device exhibiting excellent heat resistance and extrusion performance without sacrifice of mechanical strength.

SOLUTION: A material composite principally comprising a polyolefin based resin, inorganic powder and a plasticizer is thermally fused and extrusion molded into a sheet which is then drawn at least in one axial direction and the plasticizer is removed therefrom thus producing a separator for low self-discharge type charge storage device. The separator principally comprises 20-40% by mass of polyolefin based resin having a mean molecular weight of 800,000 or above, and 80-60% by mass of inorganic powder having an oil absorption of 150 cc/100 g or less and has a porosity of 55% or less.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-297679

(P2003-297679A)

(43) 公開日 平成15年10月17日 (2003.10.17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 G 9/02		H 0 1 M 2/16	M 5 H 0 2 1
H 0 1 M 2/16			P
		H 0 1 G 9/00	3 0 1 C

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2002-98072(P2002-98072)

(22) 出願日 平成14年3月29日 (2002.3.29)

(71) 出願人 000232760

日本無機株式会社

東京都中央区日本橋本町二丁目6番3号

(72) 発明者 松波 泰三

岐阜県不破郡垂井町630 日本無機株式会
社垂井工場内

(72) 発明者 井本 春二

岐阜県不破郡垂井町630 日本無機株式会
社垂井工場内

(74) 代理人 100087745

弁理士 清水 善▲廣▼ (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低自己放電タイプ蓄電デバイス用セパレータ

(57) 【要約】

【課題】 押出性に優れ、セパレータの機械的強度を損なわず、耐熱性が良好で、安価な低自己放電タイプの蓄電デバイス用セパレータを提供する。

【解決手段】 ポリオレフィン系樹脂、無機粉体および可塑剤を主体とした原料組成物を加熱溶融してシート状に押出成形後、必要に応じて少なくとも一軸方向に延伸して、前記可塑剤を除去して得られた低自己放電タイプ蓄電デバイス用セパレータであって、前記セパレータは、平均分子量80万以上のポリオレフィン系樹脂20～40質量%および吸油量150cc/100g以下の無機粉体80～60質量%を主体として構成され、空隙率55%以下であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン系樹脂、無機粉体および可塑剤を主体とした原料組成物を加熱溶融してシート状に押出成形後、必要に応じて少なくとも一軸方向に延伸して、前記可塑剤を除去して得られた低自己放電タイプ蓄電デバイス用セパレータであって、前記セパレータは、平均分子量80万以上のポリオレフィン系樹脂20～40質量%と、吸油量150cc/100g以下の無機粉体80～60質量%を主体として構成され、空隙率55%以下であることを特徴とする低自己放電タイプ蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項2】 前記ポリオレフィン系樹脂をポリエチレンとすることを特徴とする請求項1記載の低自己放電タイプ蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項3】 前記可塑剤を鉱物オイル、前記無機粉体をシリカとすることを特徴とする請求項1または2記載の低自己放電タイプ蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項4】 耐熱性120℃以上、厚さ20～200μmであることを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載の低自己放電タイプ蓄電デバイス用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種電子機器のバックアップ電源等に使用される低自己放電タイプの電気二重層キャパシタ用セパレータや、プロトンポリマー電池用セパレータ等の低自己放電タイプ蓄電デバイス用セパレータに関するものである。

【0002】

【従来の技術】蓄電デバイスは、有機系電解液と水溶液系電解液の2種類のタイプに大別される。例えば、電気二重層キャパシタの有機系電解液タイプは、1セルの電圧が2.0V以上と高く、1.2Vで電気分解する水分を嫌うため、電極材料である活性炭の水分除去処理（乾燥処理）を短時間で効率良く行う必要があり、乾燥温度が高温度化する傾向がある。また、電気二重層キャパシタの水溶液系電解液タイプについても、組立時における接着剤の硬化を短時間で効率良く行う必要があり、熱処理温度が高温度化する傾向がある。したがって、このような蓄電デバイスに組み込まれるセパレータについても、120℃以上の耐熱性を有することが求められている。

【0003】耐熱セパレータとしては、一般に繊維材料からなる不織布やフッ素樹脂に代表される耐熱性の有機材料の多孔質膜などが使用されている。繊維材料からなる不織布は、孔径が大きく電極から発生する針状の析出物（デンドライト）によるショートが発生するおそれがある。また、耐熱性の有機材料は、一般に価格が高価である問題があった。

【0004】これらを改善するセパレータとして、本出願人は、特願2001-57308号において、比較的安価なポリオレフィン系樹脂と無機粉体を主構成とする

セパレータを提案した。このセパレータは、ポリオレフィン系樹脂、無機粉体、可塑剤を主体とした混合原料組成物を溶融押出により薄肉シートに成形し可塑剤を除去することによって得られるものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】目的の低自己放電タイプのセパレータを得るためには、空隙率を55%以下にする必要があるが、上記の方法による場合、空隙率は、混合原料組成物に配合される可塑剤の配合比率で調整するものであることから、低空隙率とするためには、可塑剤の配合比率を大幅に少なくする必要があった。ただし、可塑剤の配合比率を少なくすると次のような問題が生じる。つまり、混合原料組成物においては、可塑剤は無機粉体に保持された状態で存在し、無機粉体は可塑剤の保持の役割を演じている。また、無機粉体に保持できる可塑剤の量には限界があり、無機粉体に保持され切れずに遊離した（染み出した）可塑剤は押出時の押出性を向上させる重要な役割を演じることになる。したがって、良好な押出性を確保するためには、無機粉体と可塑剤の混合比率は予め計算された所定の比率に合わせなければならないといった制約を受けることになる。仮にこの比率を無視して、無理に可塑剤の混合比率を少なくしようとしても、結果的に押出性を悪化させてしまい良好な生産ができなくなってしまうのである。尚、押出性の悪化を補う方法としては、ポリオレフィン樹脂の分子量を下げるといった方法も考えられるが、分子量を下げるとセパレータの機械的強度を低下させてしまうためこの方法は採用できない。したがって、この比率（無機粉体と可塑剤の所定混合比率）を維持したままで、可塑剤の配合比率を少なくしようとすると、同時に無機粉体の配合比率も少なくしなければならないようになる。無機粉体の配合比率が少なくなると、セパレータの耐熱性が下がり、ポリオレフィン樹脂の融点以上の温度では、セパレータが溶融して微孔が閉塞する所謂シャットダウン現象を引き起こすことになってしまう。そこで、本発明は、押出性に優れ、セパレータの機械的強度を損なわず、耐熱性が良好で、安価な低自己放電タイプの蓄電デバイス用セパレータを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決すべく鋭意検討の結果、以下の解決手段を見出した。即ち、本発明の低自己放電タイプ蓄電デバイス用セパレータは、請求項1に記載の通り、ポリオレフィン系樹脂、無機粉体および可塑剤を主体とした原料組成物を加熱溶融してシート状に押出成形後、必要に応じて少なくとも一軸方向に延伸して、前記可塑剤を除去して得られた低自己放電タイプ蓄電デバイス用セパレータであって、前記セパレータは、平均分子量80万以上のポリオレフィン系樹脂20～40質量%および吸油量150cc/100g以下の無機粉体80～60質量%を主体と

して構成され、空隙率55%以下であることを特徴とする。また、請求項2に記載の低自己放電タイプ蓄電デバイス用セパレータは、請求項1記載の低自己放電タイプ蓄電デバイス用セパレータにおいて、前記ポリオレフィン系樹脂をポリエチレンとすることを特徴とする。また、請求項3に記載の低自己放電タイプ蓄電デバイス用セパレータは、請求項1または2記載の低自己放電タイプ蓄電デバイス用セパレータにおいて、前記可塑剤を鉱物オイル、前記無機粉体をシリカとすることを特徴とする。また、請求項4記載の低自己放電タイプ蓄電デバイス用セパレータは、請求項1乃至3の何れかに記載の低自己放電タイプ蓄電デバイス用セパレータにおいて、耐熱性120℃以上、厚さ20~200μmであることを特徴とする。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の蓄電デバイス用セパレータを製造するための混合物の主成分は、ポリオレフィン系樹脂と無機粉体および可塑剤である。また、蓄電デバイスの種類によっては、濡れ性を確保するため界面活性剤を添加しても良い。

【0008】前記ポリオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン若しくはポリブテン若しくはこれらの共重合物又はこれらの混合物が使用される。特に、重量平均分子量100万以上の高密度ポリエチレンを使用すれば、機械的強度の優れたセパレータを得ることができる。また、重量平均分子量の異なる樹脂を混合使用することも可能であり、例えば、重量平均分子量200万以上の高密度ポリエチレンと重量平均分子量20万未満の低密度ポリエチレンをブレンドして使用することもできる。

【0009】前記無機粉体としては、吸油量150cc/100g以下の無機粉体を使用する必要あり、シリカ、アルミナ、チタニア等の一種または二種以上が使用される。空隙率55%以下の低空隙率のセパレータを得るには吸油量が150cc/100g超えの無機粉体を使用すると、可塑剤を保持する役割の無機粉体が可塑剤に対して過剰量となるため、無機粉体から染み出す可塑剤が不足気味となり、可塑剤の機能が不十分、すなわち押出性が悪くなる。尚、本願において吸油量とは、JIS K 5101の試験方法によるものを指す。

【0010】前記ポリオレフィン系樹脂と前記無機粉体の構成比率は、ポリオレフィン系樹脂20~40質量%と無機粉体80~60質量%である。ポリオレフィン系樹脂20質量%未満又は無機粉体80質量%超えの場合は、ポリオレフィン系樹脂がセパレータ全体に均一に分散せず機械的強度が低くなり好ましくなく、また、ポリオレフィン系樹脂40質量%超え又は無機粉体60質量%未満の場合は、セパレータ中の無機粉体の量が不足し、耐熱性向上効果が得られないため好ましくない。

【0011】前記可塑剤としては、パラフィン系、ナフ

テン系等の工業用潤滑油あるいは、フタル酸ジオクチル等のエステル系可塑剤が使用できる。

【0012】前記界面活性剤としては、アルキルスルホコハク酸塩やナフタリンスルホン酸塩ホルマリン縮合物等のアニオン系若しくはポリオキシエチレンアルキルエーテル等のノニオン系の単独またはこれらの混合物が使用できる。界面活性剤の添加量は0.5~10外質量%が好ましい。界面活性剤が0.5外質量%未満の場合は、実質的な浸透性が得られない。また、界面活性剤が10外質量%以上の場合は、界面活性剤が電解液に溶け出し、電極に付着して寿命低下に悪影響を与えるため好ましくない。

【0013】本発明のセパレータの厚さは20~200μmが好ましい。厚さが20μm未満の場合はセパレータとしての隔離効果が小さく、短絡や寿命低下に影響を及ぼす。また、厚さが200μm超えの場合はセパレータの電気抵抗が高くなることで蓄電デバイスの抵抗が高くなるため好ましくない。また、本発明のセパレータの耐熱性は、120℃以上であることが好ましい。

【0014】本発明の蓄電デバイス用セパレータを製造するには、ポリオレフィン系樹脂と無機粉体および可塑剤と必要に応じて界面活性剤を混合し、押出成形機により押出、成形ロールにて加圧成形して所定厚さのシート状に成形し、必要に応じて少なくとも一軸方向に延伸し、そのシートを有機溶剤に浸漬して含有する可塑剤を除去し、加熱乾燥し、蓄電デバイス用セパレータが得られる。

【0015】

【実施例】次に、本発明の実施例を比較例とともに説明する。尚、本実施例において配合量を表すために用いる部とは、質量部を指すものとする。

(実施例1) 重量平均分子量100万の高密度ポリエチレン樹脂粉体100部(本実施例において、以下ポリエチレン樹脂粉体という。)、吸油量120cc/100gのシリカ粉体250部、可塑剤として鉱物オイル200部並びにアルキルスルホコハク酸塩15部を混合し、押出機で加熱溶融・混練しながら、成形ロールにて加圧成形して厚さ100μmのシートを得た。このシート中の可塑剤を有機溶媒で抽出除去して加熱乾燥し、ポリエチレン樹脂29質量%、シリカ粉体72質量%およびアルキルスルホコハク酸塩4外質量%で構成される厚さ100μmで空隙率51%の低自己放電タイプ蓄電デバイス用セパレータを作製した。このセパレータの押出性、耐熱性を確認した結果、表1に示すように押出性、耐熱性とも良好な結果が得られた。

【0016】(実施例2) 吸油量が150cc/100gのシリカ粉体へ変更した以外は実施例1と同様の方法にて、ポリエチレン樹脂28質量%、シリカ粉体72質量%およびアルキルスルホコハク酸塩4外質量%で構成される厚さ100μmで空隙率51%の低自己放電タイ

ブ蓄電デバイス用セパレータを作製した。このセパレータの押出性、耐熱性を確認した結果、表1に示すように押出性がやや悪化したが目標の押出性は満足でき、耐熱性も良好な結果が得られた。

【0017】次に、本実施例の効果を確かめるべく以下のセパレータを比較例として作製した。

（比較例1）重量平均分子量200万のポリエチレン樹脂粉体100部、吸油量170cc/100gのシリカ粉体250部、可塑剤として鉱物オイル375部およびアルキルスルホコハク酸塩15部を混合し、実施例1と同様にして押出成形し、ポリエチレン樹脂28質量%、シリカ粉体72質量%およびアルキルスルホコハク酸塩4外質量%で構成される厚さ100μmのセパレータを作製した。このセパレータの押出性、空隙率、耐熱性を確認した結果、表1に示すように押出性及び耐熱性は良好な結果が得られたが、空隙率が6.4%と、目標の5.5%以下を達成できなかった。

【0018】（比較例2）重量平均分子量100万のポリエチレン樹脂粉体100部、吸油量170cc/100gのシリカ粉体250部、可塑剤として鉱物オイル200部およびアルキルスルホコハク酸塩15部を混合し、実施例1と同様にして押出成形し、ポリエチレン樹脂28質量%、シリカ粉体72質量%およびアルキルスルホコハク酸塩4外質量%で構成される厚さ100μmのセパレータを作製した。このセパレータの押出性、空隙率、耐熱性を確認した結果、表1に示すように空隙率及び耐熱性は良好な結果が得られたが、押出性については目標の押出性を達成できなかった。

【0019】（比較例3）重量平均分子量100万のポリエチレン樹脂粉体100部、吸油量170cc/100gのシリカ粉体120部、可塑剤として鉱物オイル180部およびアルキルスルホコハク酸塩15部を混合し、実施例1と同様にして押出成形し、ポリエチレン樹脂

脂62質量%、シリカ粉体38質量%およびアルキルスルホコハク酸塩4外質量%で構成される厚さ100μmのセパレータを作製した。このセパレータの押出性、空隙率、耐熱性を確認した結果、表1に示すように押出性及び空隙率は良好な結果が得られたが、耐熱性については目標の耐熱性を達成できなかった。

【0020】なお、上記押出性、耐熱性および空隙率は以下のようにして評価した。

（押出性）押出性の評価は、樹脂圧力で評価した。本実施例および比較例のセパレータは、ポリオレフィン系樹脂、無機粉体および可塑剤、必要に応じて界面活性剤を混合した混合原料を押出機で熔融混練し、Tダイから押し出されたシートを成形機により圧延し、シート化するものであるが、このTダイ前の樹脂圧力で押出性を判断した。この樹脂圧力が11.8MPa以上の場合、押出機スクリュのモータに負荷がかかり、押出が困難になる。そこで、樹脂圧力11.8MPa以下を良好とした。

【0021】（耐熱性）耐熱性は、セパレータを150℃で30分間、乾燥機で加熱し、処理後のセパレータの透気度を測定し判断した。ここで、透気度とは、JISP 8117で規定される測定方法であり、直径28.6mmの円孔を100ccを空気が透過する時間をいう。透気度が10000s/100cc超えの場合をセパレータがシャットダウンしたとみなし、10000s/100cc以下を良好とした。

【0022】（空隙率）空隙率は、セパレータの見掛け密度と構成固形分比重から次式で計算した。

空隙率 = $100 - (\text{セパレータの見掛け密度} / \text{材料固形分比重}) \times 100$

【0023】

【表1】

7

8

区分	項目	単位	基準	実施例		比較例		
				1	2	1	2	3
材 料	配 合	P E	質量部	—	100	100	100	100
		シリカ	質量部	—	250	250	250	120
		オイル (対シカ)	質量部 (質量%)	—	200 (80)	200 (80)	375 (150)	200 (80)
		界面活性剤	質量部	—	15	15	15	15
	特 性	P E分子重 (重量平均)	—	—	100万	100万	200万	100万
		吸油量	cc/100g	—	120	150	170	170
性 押 出	樹脂圧力	MPa	11.8以下	7.8 ○	11.6 ○	10.5 ○	13.6 ×	8.8 ○
セ パ レ ー タ 組 成	P E	質量%	—	28	28	28	28	62
	シリカ	質量%	—	72	72	72	72	38
	界面活性剤	外質量%	—	4	4	4	4	4
セ パ レ ー タ 特 性	厚さ	μ m	100	100	100	100	100	100
	空隙率	%	55以下	51 ○	51 ○	64 ×	51 ○	52 ○
	耐熱性 (140℃加熱後透 気度)	s/100cc	10000以下	600 ○	700 ○	420 ○	800 ○	10000超過 ×
評価			—	○	○	×	×	×

評価 ○：良好 ×：悪い

【0024】

【発明の効果】本発明によれば、ポリオレフィン系樹脂、無機粉体および可塑剤を主体とした原料組成物を加熱溶融してシート状に押出成形後、必要に応じて少なくとも一軸方向に延伸して、前記可塑剤を除去して得られた低自己放電タイプ蓄電デバイス用セパレータにおいて、平均分子量80万以上のポリオレフィン系樹脂20*

20 *～40質量%と、吸油量を150cc/100g以下の無機粉体80～60質量%を主体として構成され、空隙率55%以下とすることにより、押出性に優れ、セパレータの機械的強度を損なわず、耐熱性が良好で、安価な低自己放電タイプの蓄電デバイス用セパレータを提供できる。

フロントページの続き

(72)発明者 部 貴史
岐阜県不破郡垂井町630 日本無機株式会社
社垂井工場内

(72)発明者 遠藤 秀夫
岐阜県不破郡垂井町630 日本無機株式会社
社垂井工場内

Fターム(参考) 5H021 BB01 BB02 BB05 BB13 EE04
EE22 HH00 HH01 HH02 HH03
HH06 HH07